

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ТВЕРДОГО РАСТВОРА МАЙЕНИТА $\text{Ca}_{12-3x}\text{Dy}_{2x}\text{Al}_{14}\text{O}_{33\pm d}$

Толкачева А.С.^{1,2}, Леонидов И.И.^{1,2}

¹Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, г. Екатеринбург

²Уральский федеральный университет, г. Екатеринбург, a.s.tolkacheva@urfu.ru

Майенит $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ кристаллизуется в кубической пр. гр. $I-43d$, $Z = 4$ [Hentschel, 1964; Bartl et al., 1970]. Основным элементом каркаса структуры является металло-кислородная положительно заряженная группировка, называемая кэйджем, $[\text{Ca}_{24}\text{Al}_{28}\text{O}_{64}]^{4+}$. Электронейтральность майенита компенсируют слабосвязанные анионы кислорода, галогенидов и гидроксогруппы [Galuskin et al., 2015]. С целью более точного описания высокой дефектности кристаллической структуры синтетического аналога майенита одна из последних предложенных ее моделей содержит большее количество катионных и анионных позиций с низкой степенью заселенности [Sakakura et al., 2011; Gfeller, 2016]. Майенит перспективен для применения в качестве оптической матрицы при создании относительно доступных по цене конечного продукта оптических элементов светотехники и кристаллофосфоров длительного послесвечения.

В видимом спектральном диапазоне люминесценция кристаллов, содержащих ионы Dy^{3+} , проявляется вследствие следующих $4f-4f$ переходов в Dy^{3+} : ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_J$, $J = 15/2, 13/2, 11/2$. Спектральная линия, проявляющаяся вследствие электро-дипольного перехода ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$ (~580 нм), является доминирующей на спектре в том случае, если позиционная симметрия Dy^{3+} характеризуется отсутствием центра инверсии, иначе наиболее ярко проявляется линия, вызванная переходом ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{15/2}$ (~480 нм) [Sommerdijk et al., 1975]. Поэтому, с одной стороны, активированный Dy^{3+} образец при возбуждении УФ излучением может обладать либо желтым, либо синим свечением. С другой стороны, сложение обеих компонент (${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$ и ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{15/2}$) при наличии слабо интенсивной красной линии ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{11/2}$ (~665 нм) позволяет получить свечение белого цвета, максимально близкое к стандартному источнику света типа С (непрямой солнечный

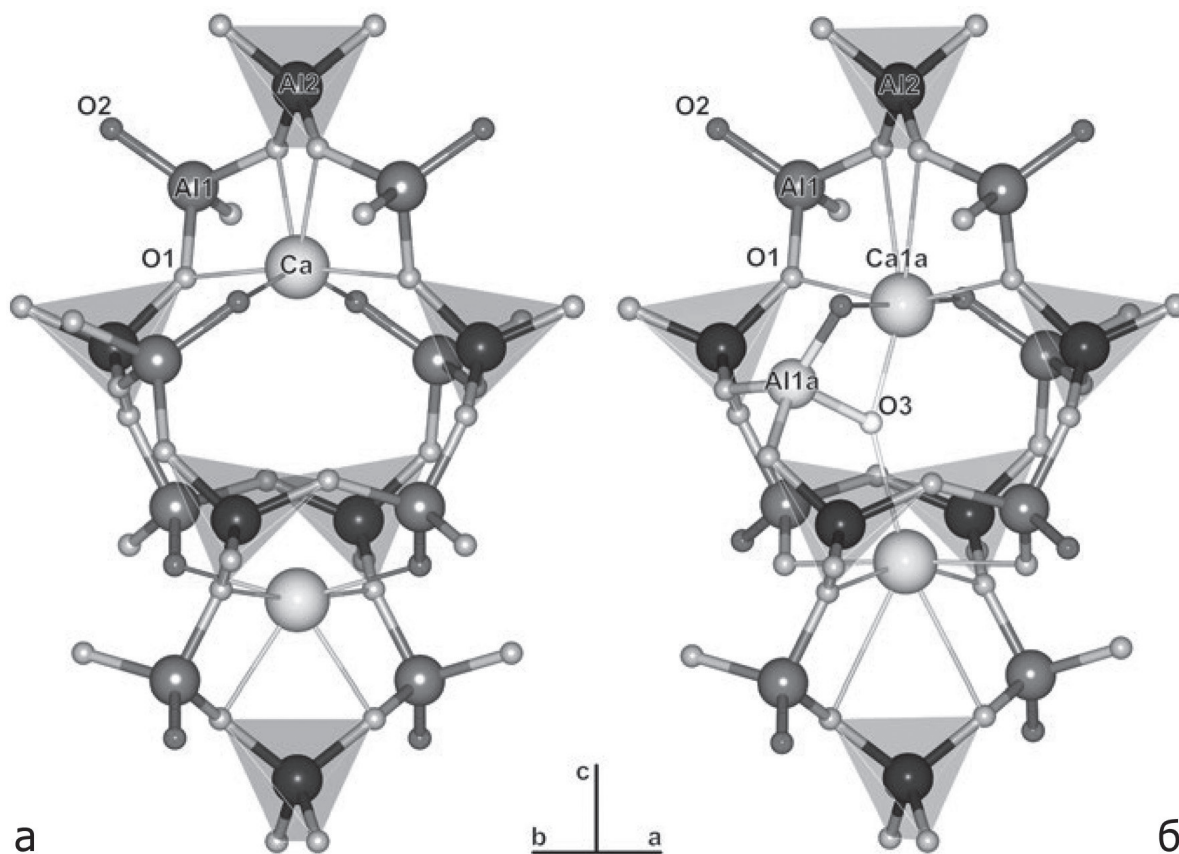


Рис. 1. Сравнение кэйджей $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ (диаметр ~5 Å), каждый из которых заполнен двумя атомами Ca (а). Присутствие дополнительного вне решеточного атома кислорода (O3) приводит к сдвигу позиций атомов Ca к центру кэйджа, образованию связи Al1a–O3 и разрыву Al1–O1 (б). Тетраэдры Al_2O_4 отмечены серым [Gfeller, 2016]

свет с цветовой температурой ~ 6774 К) с цветовыми координатами (0.3101; 0.3162), что достигается при использовании в качестве оптических матриц, в частности, либо стеклокерамик, либо кристаллов, характеризующихся несколькими неэквивалентными оптическими центрами, как с высокой, так и с низкой симметрией. Кроме того, варьирование интенсивностей линий ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$ и ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$ возможно при создании дополнительных дефектов в кристаллической решетке и явно выраженном искажении локального окружении ионов Dy^{3+} [Zhang et al., 2012]. Принимая во внимание особенности кристаллического строения $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$ и влияние кристаллического поля на спектральные свойства примесных ионов Dy^{3+} , можно заключить, что изучение спектрально-люминесцентных характеристик соединений $Ca_{12}Al_{14}O_{33}:Dy^{3+}$, полученных путем гетеровалентного замещения, является актуальным.

Доклад посвящен обзору кристаллохимических и спектрально-люминесцентных свойств твердого раствора синтетического аналога майенита $Ca_{12-3x}Dy_{2x}Al_{14}O_{33+d}$ ($x = 0.006, 0.03, 0.06$), синтезированного методом пиролиза.

Исследование выполнено в ЦКП ИВТЭ УрО РАН в рамках ГЗ ФАНО РФ А16–116051110160–9 и при частичной финансовой поддержке РФФИ (проект № 17–03–01280).

ЛИТЕРАТУРА

1. Bartl H., Scheller T. Zur Struktur des $12CaO \cdot 7Al_2O_3$ // Neues Jahrb. Mineral. Mh. 1970. V. 35. P. 547–552.
2. Hentschel G. Mayenit, $12CaO \cdot 7Al_2O_3$, und Brownmillerit, $2CaO(Al,Fe)_2O_3$, zwei neue Minerale in den Kalksteineinschlüssen der Lava des Ettringer Bellerberges // Neues Jahrb. Mineral. Mh. 1964. P. 22–29.
3. Galuskin E.V., Gfeller F., Galuskina I.O., Armbruster Th., Bailau R., Sharygin V.V. Mayenite supergroup, part I // Eur. J. Mineral. 2015. V. 27. P. 99–111.
4. Gfeller F. Mayenite $Ca_{12}Al_{14}O_{32}[X^{2-}]$: From minerals to the first stable electride crystals // Highlights in Mineralogical Crystallography. Eds. Armbruster Th., Danisi R.M. Berlin/Boston: Walter de Gruyter GmbH, 2016. P. 169–195.
5. Sakakura T., Tanaka K., Takenaka Y., Matsuishi S., Hosono H., Kishimoto S. Determination of the local structure of a cage with an oxygen ion in $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$ // Acta Crystallogr., Sect. B. 2011. V. 67. P. 193–204.
6. Sommerdijk J.L., Bril A. Efficiency of Dy^{3+} -activated phosphors // J. Electrochem. Soc. 1975. V. 122. P. 952–954.
7. Zhang L., Lu Z., Yang H., Han P.D., Xu N.C., Zhang Q.T. Preparation of Dy^{3+} -activated strontium orthosilicate ($Sr_2SiO_4:Dy^{3+}$) phosphors and its photoluminescent properties // J. Alloys Compd. 2012. V. 512. P. 5–11.